

10/501 888  
7-20-04

PCT/JP03/04288

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

03.04.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 4月 4日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-102694

[ ST.10/C ]:

[ JP2002-102694 ]

REC'D 05 JUN 2003

WIPO

PCT

出 願 人

Applicant(s):

三井化学株式会社

BEST AVAILABLE COPY

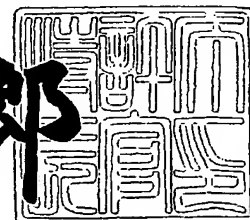
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月13日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3035791

【書類名】 特許願

【整理番号】 P0001001

【提出日】 平成14年 4月 4日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F 4/654  
C08F 10/00

【発明者】

【住所又は居所】 山口県玖珂郡和木町和木6-1-2 三井化学株式会社  
内

【氏名】 松永 和久

【発明者】

【住所又は居所】 山口県玖珂郡和木町和木6-1-2 三井化学株式会社  
内

【氏名】 中野 政男

【発明者】

【住所又は居所】 山口県玖珂郡和木町和木6-1-2 三井化学株式会社  
内

【氏名】 扇澤 雅明

【発明者】

【住所又は居所】 山口県玖珂郡和木町和木6-1-2 三井化学株式会社  
内

【氏名】 筒井 俊之

【特許出願人】

【識別番号】 000005887

【氏名又は名称】 三井化学株式会社

【代表者】 中西 宏幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005278

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 オレフィン重合用固体状チタン触媒成分、オレフィン重合用触媒およびオレフィンの重合方法

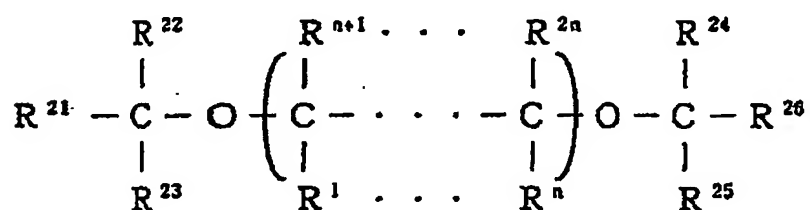
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 マグネシウム化合物および電子供与体(a)とからなる固体状付加物と、複数の原子を介して存在する 2 個以上のエーテル結合を有する化合物と液状状態のチタン化合物とを接触させて得られた成分に、更に 2 個以上のエーテル結合を有する化合物を接触させて得られる、チタン、マグネシウム、ハロゲンおよび上記複数の原子を介して存在する 2 個以上のエーテル結合を有する化合物とを含むことを特徴とするオレフィン重合用固体状チタン触媒成分。

【請求項 2】 上記 2 個以上のエーテル結合を有する化合物が、複数の炭素原子を介して存在する 2 個以上のエーテル結合を有する化合物である請求項 1 に記載のオレフィン重合用固体状チタン触媒成分。

【請求項 3】 上記 2 個以上のエーテル結合を有する化合物が、下記式で表わされる請求項 2 に記載のオレフィン重合用固体状チタン触媒成分。

【化 1】



(ただし式中、 $n$  は  $2 \leq n \leq 10$  の整数であり、 $R^1 \sim R^{26}$  は炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、硫黄、リン、ホウ素およびケイ素から選択される少なくとも 1 種の元素を有する置換基であり、任意の  $R^1 \sim R^{26}$  は共同してベンゼン環以外の環を形成していてもよく、また主鎖中には炭素以外の原子が含まれていてもよい。)

【請求項 4】 [I] マグネシウム化合物および電子供与体(a)とからなる固体状付加物と、複数の原子を介して存在する 2 個以上のエーテル結合を有する化合物と液状状態のチタン化合物とを有する化合物とを接触させて得られた成分に、更に 2 個以上のエーテル結合を有する化合物を接触させて得られる、チタン、

マグネシウム、ハロゲンおよび上記複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する化合物とを含むことを特徴とするオレフィン重合用固体状チタン触媒成分と、

【II】 周期律表の第I族～第III族から選択される金属を含む有機金属化合物触媒成分とを含むことを特徴とするオレフィン重合用触媒。

【請求項5】 エチレンおよび／または $\alpha$ -オレフィンを、請求項4に記載のオレフィン重合用触媒を用いて重合することを特徴とするオレフィンの重合方法。

# 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

### 【発明の属する技術分野】

本発明は、エチレン、 $\alpha$ -オレフィンの単独重合体あるいはこれらの共重合体を製造するための固体状触媒成分、触媒および重合方法に関する。

## 【0002】

### 【従来の技術】

従来より、エチレン、 $\alpha$ -オレフィンの単独重合体あるいはエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体などのオレフィン重合体を製造するために用いられる触媒として、活性状態のハロゲン化マグネシウムに担持されたチタン化合物を含む触媒が知られている。

## 【0003】

このようなオレフィン重合用触媒（以下、重合用触媒とは共重合用触媒を包含して用いることがある）としては、マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体からなる固体状チタン触媒成分と有機金属化合物からなる触媒が知られている。

## 【0004】

この触媒は、エチレンの重合と同様に、プロピレン、ブテン-1などの $\alpha$ -オレフィンの重合または共重合（以下、重合とは共重合を包含して用いることがある）においても高い活性を有し、また重合体（以下、重合体とは共重合体を包含して用いることがある）の立体特異性も高い。

## 【0005】

これらの触媒の中で特に、フタル酸エステルを典型的な例とするカルボン酸エステルから選択される電子供与体が担持された固体状チタン触媒成分と、助触媒成分としてアルミニウム-アルキル化合物と、少なくとも一つの  $\text{Si}-\text{OR}$ （式中、 $\text{R}$ は炭化水素基である）を有するケイ素化合物とを用いた場合に優れた性能を発現することが知られている。

## 【0006】

本発明者らは、重合活性および立体規則性がより一層優れたオレフィン重合用触媒を得ることを目的として研究を行った結果、マグネシウム、ハロゲン、チタンおよび複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する化合物からなる固体状チタン触媒成分と有機金属化合物を用いた触媒、並びに、マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体からなる固体状チタン触媒成分と、有機金属化合物と、有機ケイ素化合物とからなる触媒が本目的を達成することを見出した。

## 【0007】

## 【発明の目的】

本発明は、このような現状に鑑み成されたものであり、触媒活性が高く、立体特異性が高いオレフィン（共）重合体が得られ、かつ特殊な電子供与体を用いて製造される触媒を得るためのオレフィン重合用固体状チタン触媒成分と、これを用いたオレフィン重合用触媒およびオレフィンの重合方法とを提供することを目的とする。

## 【0008】

## 【発明の概要】

本発明に係るオレフィン重合用固体状チタン触媒成分は、マグネシウム化合物および電子供与体(a)とからなる固体状付加物と、複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する化合物と液状状態のチタン化合物とを接触させて得られた成分に、更に2個以上のエーテル結合を有する化合物を接触させて得られる、チタン、マグネシウム、ハロゲンおよび上記複数のエーテル結合を有する化合物を含むことを特徴としている。

## 【0009】

本発明に係るオレフィン重合用固体状チタン触媒成分によれば、上記したような2個以上のエーテル結合を有する化合物を用いているため、触媒を製造する際に、さらに電子供与体を用いなくても活性が高くかつ立体特異性の高い重合体を製造できるオレフィン重合用触媒を得ることが可能である。

## 【0010】

また、本発明に係る固体状チタン触媒成分を用いる際には、重合時にさらに上記二個以上のエーテル結合を有する化合物もしくは特定の電子供与体を用いることにより、一層立体規則性の高い重合体を製造できるオレフィン重合用触媒を得ることが可能である。

## 【0011】

本発明に係る第1のオレフィン重合用触媒は、[I] マグネシウム化合物および電子供与体(a)とからなる固体状付加物と、複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する化合物と液状状態のチタン化合物とを有する化合物とを接触させて得られた成分に、更に2個以上のエーテル結合を有する化合物を接触させる方法で得られる、チタン、マグネシウム、ハロゲンおよび上記複数のエーテル結合を有する化合物を含むオレフィン重合用固体状チタン触媒成分と、[II] 周期律表の第I族～第III族から選択される金属を含む有機金属化合物触媒成分とを含むことを特徴としている。

## 【0012】

また、本発明に係るオレフィンの重合方法は、エチレンおよび／または $\alpha$ -オレフィンを、上記オレフィン重合用触媒を用いて重合あるいは共重合することを特徴としている。

## 【0013】

本発明に係るオレフィン重合用触媒およびオレフィン重合方法によれば、本発明に係る固体状チタン触媒成分[I]とともに有機金属化合物触媒成分[II]を用いると、触媒活性が高く効率よく重合反応を行える他、立体特異性が高い重合体を得ることができる。

## 【0014】

また本発明に係るオレフィン重合用触媒およびオレフィン重合方法は、上記 2 成分の他に、有機金属化合物触媒成分 [II] と共に上記 2 個以上のエーテル結合を有する化合物もしくは特定の電子供与体を含む触媒を用いることにより、さらに立体規則性の高い重合体を得ることができる。

【0015】

【発明の具体的説明】

以下、本発明に係るオレフィンの重合用固体状触媒成分、オレフィン重合用触媒およびオレフィン重合方法について具体的に説明する。

【0016】

本発明に係るオレフィンの重合用固体状触媒成分 [I] は、マグネシウム化合物および電子供与体(a)からなる固体状付加物と、液状状態のチタン化合物と、複数の原子を介して存在する 2 個以上のエーテル結合を有した化合物とを特定の順序で接触させることにより得られる。

【0017】

そして、本発明に係るオレフィン重合用触媒は、このような固体状チタン触媒成分 [I] を含んでいる。

【0018】

(マグネシウム化合物)

本発明で用いられる固体状チタン触媒成分 [I] の調製に用いられる固体状付加物は、マグネシウム化合物と電子供与体(a)とから形成され、このようなマグネシウム化合物としては、具体的には、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、沃化マグネシウム、弗化マグネシウムなどのハロゲン化マグネシウム；メトキシ塩化マグネシウム、エトキシ塩化マグネシウム、イソプロポキシ塩化マグネシウム、ブトキシ塩化マグネシウム、オクトキシ塩化マグネシウムなどのアルコキシマグネシウムハライド；フェノキシ塩化マグネシウム、メチルフェノキシ塩化マグネシウムなどのアルコキシマグネシウムハライド；エトキシマグネシウム、イソプロポキシマグネシウム、ブトキシマグネシウム、n-オクトキシマグネシウム、2-エチルヘキソキシマグネシウムなどのアルコキシマグネシウム；フェノキシマグネシウム、ジメチルフェノキシマグネシウムなどのアリロキシマグネシウム



； ラウリン酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウムなどのマグネシウムのカルボン酸塩などを挙げることができる。

【0019】

これらのマグネシウム化合物は単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。またこれらのマグネシウム化合物は他の金属との錯化合物、複化合物あるいは他の金属化合物との混合物であってもよい。

【0020】

これらの中ではハロゲン化マグネシウム、内特に塩化マグネシウムが好ましい。また、該マグネシウム化合物は、他の物質から誘導されたものであってもよい。

【0021】

(電子供与体(a))

また、電子供与体(a)としては、マグネシウム化合物可溶化能を有する化合物が用いられる。このようなマグネシウム化合物可溶可能を有する化合物としては、例えばアルコール、アルデヒド、アミン、カルボン酸およびこれらの混合物などを用いることが好ましい。

【0022】

マグネシウム化合物可溶化能を有するアルコールとしては、具体的に、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、メチルカルピトール、2-メチルペンタノール、2-エチルブタノール、n-ヘプタノール、n-オクタノール、2-エチルヘキサノール、デカノール、ドデカノール、テトラデシルアルコール、ウンデセノール、オレイルアルコール、ステアリルアルコールのような脂肪族アルコール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノールのような脂環族アルコール、ベンジルアルコール、メチルベンジルアルコール、イソプロピルベンジルアルコール、 $\alpha$ -メチルベンジルアルコール、 $\alpha, \alpha$ -ジメチルベンジルアルコールなどの芳香族アルコール、n-ブチルセルソルブ、1-ブトキシ-2-プロパノールなどのアルコキシ基を含んだ脂肪族アルコールなどを挙げることができる。

【0023】

カルボン酸としては、カプリル酸、2-エチルヘキサノイック酸、ウンデシレニッ酸、ウンデノイック酸、ノニリッ酸、オクタノイック酸などの炭素数7以上の有機カルボン酸類を挙げることができる。アルデヒドとしては、カプリックアルデヒド、2-エチルヘキシルアルデヒド、カプリルアルデヒド、ウンデシリッアルデヒドなどの炭素数7以上のアルデヒド類を挙げることができる。

## 【0024】

アミンとしては、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ラウリルアミン、ウンデシルアミン、2-エチルヘキシルアミン、などの炭素数6以上のアミン類を挙げることができる。

## 【0025】

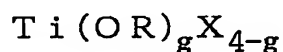
固体状チタン触媒成分〔I〕の調整に用いられる固体状付加物は、上記したようなマグネシウム化合物と電子供与体(a)とを接触させることによって形成することができる。

固体状付加物を製造する際、マグネシウム化合物および電子供与体(a)の使用量に付いては、その種類、接触条件などによって異なるが、マグネシウム化合物は、該液状の電子供与体(a)に対して0.1～20モル/リットル、好ましくは、0.5～5モル/リットルの量で用いられる。

## 【0026】

(チタン化合物)

本発明に係る固体状チタン触媒成分〔I〕の調製に用いられる液体状態のチタン化合物としては、たとえば一般式、



(Rは炭化水素基であり、Xはハロゲン原子であり、 $0 \leq g \leq 4$ である)で示される4価のチタン化合物を挙げることができる。より具体的には、

$\text{TiCl}_4$ 、 $\text{TiBr}_4$ 、 $\text{TiI}_4$  などのテトラハロゲン化チタン；

$\text{Ti}(\text{OCH}_3)\text{Cl}_3$ 、

$\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_3$ 、

$\text{Ti}(\text{On-C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_3$ 、

$\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Br}_3$ 、

$\text{Ti}(\text{OisoC}_4\text{H}_9)\text{Br}_3$ などのトリハロゲン化アルコキシチタン；

$\text{Ti}(\text{OCH}_3)_2\text{Cl}_2$ 、

$\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、

$\text{Ti}(\text{On-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2$ 、

$\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ などのジハロゲン化アルコキシチタン；

$\text{Ti}(\text{OCH}_3)_3\text{Cl}$ 、

$\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ 、

$\text{Ti}(\text{On-C}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}$ 、

$\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$ などのモノハロゲン化アルコキシチタン；

$\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$ 、

$\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、

$\text{Ti}(\text{O-n-C}_4\text{H}_9)_4$ 、

$\text{Ti}(\text{O-iso-C}_4\text{H}_9)_4$ 、

$\text{Ti}(\text{O-2-エチルヘキシル})_4$ などのテトラアルコキシチタンなどを挙げる事ができる。

#### 【0027】

これらの中で好ましいものは、テトラハロゲン化チタンであり、特に四塩化チタンが好ましい。これらのチタン化合物は単独で用いてもよく、混合物の形で用いてもよい。あるいは炭化水素、ハロゲン化炭化水素に希釈して用いてもよい。

#### 【0028】

(2個以上のエーテル結合を有する化合物)

本発明に係る固体状チタン触媒成分【I】では、上記したような化合物に加えて、複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する化合物が用いられる。

#### 【0029】

このような固体状チタン触媒成分【I】の調製に用いられる複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する化合物としては、少なくとも2個のエーテル結合( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ )との間( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ と $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ との間)に複数の原子が存在している化合物である。具体的には、少なくとも2個のエーテル結合

(C-O-C) がその間を複数の原子を介在して繋がれており、この複数の原子が、炭素、ケイ素、酸素、イオウ、リン、ホウ素、あるいはこれらから選択される2種以上である化合物などを挙げることができる。

## 【0030】

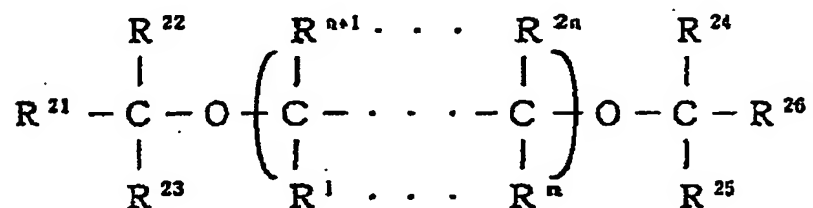
また、これらエーテル結合間を繋いでいる原子は、炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、硫黄、リン、ホウ素およびケイ素から選択される少なくとも1種の元素を有する置換基を有することができる。このうちエーテル結合間に存在する原子に比較的高高い置換基が結合しており、エーテル結合間を繋ぐ原子に複数の炭素原子が含まれる化合物が好ましい。

## 【0031】

このような2個以上のエーテル結合を有する化合物としては、たとえば、以下の式で示される化合物を挙げることができる。

## 【0032】

【化2】



## 【0033】

(ただし式中、 $n$ は $2 \leq n \leq 10$ の整数であり、 $R^1 \sim R^{26}$ は炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、硫黄、リン、ホウ素およびケイ素から選択される少なくとも1種の元素を有する置換基であり、任意の $R^1 \sim R^{26}$ 、好ましくは $R^1 \sim R^{2n}$ は共同してベンゼン環以外の環を形成していてもよく、主鎖中に炭素以外の原子が含まれていてもよい。)

上記のような2個以上のエーテル結合を有する化合物としては、

2-(2-エチルヘキシル)-1,3-ジメトキシプロパン、

2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、

2-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、

2-s-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、

2-シクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、  
 2-フェニル-1,3-ジメトキシプロパン、  
 2-クミル-1,3-ジメトキシプロパン、  
 2-(2-フェニルエチル)-1,3-ジメトキシプロパン、  
 2-(2-シクロヘキシルエチル)-1,3-ジメトキシプロパン、  
 2-(p-クロロフェニル)-1,3-ジメトキシプロパン、  
 2-(ジフェニルメチル)-1,3-ジメトキシプロパン、  
 2-(1-ナフチル)-1,3-ジメトキシプロパン、  
 2-(2-フルオロフェニル)-1,3-ジメトキシプロパン、  
 2-(1-デカヒドロナフチル)-1,3-ジメトキシプロパン、  
 2-(p-t-ブチルフェニル)-1,3-ジメトキシプロパン、  
 2,2-ジシクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、  
 2,2-ジエチル-1,3-ジメトキシプロパン、  
 2,2-ジプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、  
 2,2-ジブチル-1,3-ジメトキシプロパン、  
 2-メチル-2-プロピル-1,3-ジメトキシプロパン、  
 2-メチル-2-ベンジル-1,3-ジメトキシプロパン、  
 2-メチル-2-エチル-1,3-ジメトキシプロパン、  
 2-メチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、  
 2-メチル-2-フェニル-1,3-ジメトキシプロパン、  
 2-メチル-2-シクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、  
 2,2-ビス(p-クロロフェニル)-1,3-ジメトキシプロパン、  
 2,2-ビス(2-シクロヘキシルエチル)-1,3-ジメトキシプロパン、  
 2-メチル-2-イソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、  
 2-メチル-2-(2-エチルヘキシル)-1,3-ジメトキシプロパン、  
 2,2-ジイソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、  
 2,2-ジフェニル-1,3-ジメトキシプロパン、  
 2,2-ジベンジル-1,3-ジメトキシプロパン、  
 2,2-ビス(シクロヘキシルメチル)-1,3-ジメトキシプロパン、

2,2-ジイソブチル-1,3-ジエトキシプロパン、  
 2,2-ジイソブチル-1,3-ジブトキシプロパン、  
 2-イソブチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、  
 2,2-ジ-s-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、  
 2,2-ジ-t-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、  
 2,2-ジネオペンチル-1,3-ジメトキシプロパン、  
 2-イソプロピル-2-イソペンチル-1,3-ジメトキシプロパン、  
 2-フェニル-2-ベンジル-1,3-ジメトキシプロパン、  
 2-シクロヘキシル-2-シクロヘキシルメチル-1,3-ジメトキシプロパン、  
 2,3-ジフェニル-1,4-ジエトキシブタン、  
 2,3-ジシクロヘキシル-1,4-ジエトキシブタン、  
 2,2-ジベンジル-1,4-ジエトキシブタン、  
 2,3-ジシクロヘキシル-1,4-ジエトキシブタン、  
 2,3-ジイソプロピル-1,4-ジエトキシブタン、  
 2,2-ビス(p-メチルフェニル)-1,4-ジメトキシブタン、  
 2,3-ビス(p-クロロフェニル)-1,4-ジメトキシブタン、  
 2,3-ビス(p-フルオロフェニル)-1,4-ジメトキシブタン、  
 2,4-ジフェニル-1,5-ジメトキシペンタン、  
 2,5-ジフェニル-1,5-ジメトキシヘキサン、  
 2,4-ジイソプロピル-1,5-ジメトキシペンタン、  
 2,4-ジイソブチル-1,5-ジメトキシペンタン、  
 2,4-ジイソアミル-1,5-ジメトキシペンタン、  
 3-メトキシメチルテトラヒドロフラン、  
 3-メトキシメチルジオキサン、  
 1,2-ジイソブトキシプロパン、  
 1,2-ジイソブトキシエタン、  
 1,3-ジイソアミロキシエタン、  
 1,3-ジイソアミロキシプロパン、  
 1,3-ジイソネオペンチロキシエタン、

1,3-ジネオペンチロキシプロパン、  
 2,2-テトラメチレン-1,3-ジメトキシプロパン、  
 2,2-ペンタメチレン-1,3-ジメトキシプロパン、  
 2,2-ヘキサメチレン-1,3-ジメトキシプロパン、  
 1,2-ビス(メトキシメチル)シクロヘキサン、  
 2,8-ジオキサスピロ [5,5] ウンデカン、  
 3,7-ジオキサビシクロ [3,3,1] ノナン、  
 3,7-ジオキサビシクロ [3,3,0] オクタン、  
 3,3-ジイソブチル-1,5-オキソノナン、  
 6,6-ジイソブチルジオキシヘプタン、  
 1,1-ジメトキシメチルシクロペンタン、  
 1,1-ビス(ジメトキシメチル)シクロヘキサン、  
 1,1-ビス(メトキシメチル)ビシクロ [2,2,1] ヘプタン、  
 1,1-ジメトキシメチルシクロペンタン、  
 2-メチル-2-メトキシメチル-1,3-ジメトキシプロパン、  
 2-シクロヘキシル-2-エトキシメチル-1,3-ジエトキシプロパン、  
 2-シクロヘキシル-2-メトキシメチル-1,3-ジメトキシプロパン、  
 2,2-ジイソブチル-1,3-ジメトキシシクロヘキサン、  
 2-イソプロピル-2-イソアミル-1,3-ジメトキシシクロヘキサン、  
 2-シクロヘキシル-2-メトキシメチル-1,3-ジメトキシシクロヘキサン、  
 2-イソプロピル-2-メトキシメチル-1,3-ジメトキシシクロヘキサン、  
 2-イソブチル-2-メトキシメチル-1,3-ジメトキシシクロヘキサン、  
 2-シクロヘキシル-2-エトキシメチル-1,3-ジエトキシシクロヘキサン、  
 2-シクロヘキシル-2-エトキシメチル-1,3-ジメトキシシクロヘキサン、  
 2-イソプロピル-2-エトキシメチル-1,3-ジエトキシシクロヘキサン、  
 2-イソプロピル-2-エトキシメチル-1,3-ジメトキシシクロヘキサン、  
 2-イソブチル-2-エトキシメチル-1,3-ジエトキシシクロヘキサン、  
 2-イソブチル-2-エトキシメチル-1,3-ジメトキシシクロヘキサン、  
 トリス(p-メトキシフェニル)ホスフィン、

メチルフェニルビス(メトキシメチル)シラン、  
ジフェニルビス(メトキシメチル)シラン、  
メチルシクロヘキシルビス(メトキシメチル)シラン、  
ジ-*t*-ブチルビス(メトキシメチル)シラン、  
シクロヘキシル-*t*-ブチルビス(メトキシメチル)シラン、  
*i*-プロピル-*t*-ブチルビス(メトキシメチル)シランを例示することができる。

【0034】

このうち、1,3-ジエーテル類が好ましく、特に、2-イソプロピル-2-イソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジイソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソペンチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジシクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ビス(シクロヘキシルメチル)1,3-ジメトキシプロパンが好ましい。

【0035】

固体状チタン触媒成分【I】の調製

本発明に係る固体状チタン触媒成分【I】は、上記したような固体状付加物、二個以上のエーテル結合を有する化合物および液状状態のチタン化合物とを接触させて調製される。

【0036】

このような固体状チタン触媒成分【I】の製造方法としては、特に制限はないが、ここでその方法を数例挙げて以下に簡単に述べる。

(1) 上記固体状付加物と、上記2個以上のエーテル結合を有する化合物を接触させて得られる化合物に液状状態のチタン化合物を接触させて固体状チタン複合体を得る

(2) 上記固体状付加物と、上記液状状態のチタン化合物を接触させて得られた化合物に上記2個以上のエーテル結合を有する化合物を接触させて固体状チタン複合体を得る

(3) 上記固体状付加物と、上記2個以上のエーテル結合を有する化合物とハロゲン含有化合物およびまたは有機金属化合物を接触させて得られる化合物に上記液状状態のチタン化合物を接触させて固体状チタン複合体を得る



(4) 上記固体状付加物と、上記液状状態のチタン化合物を接触させて得られた化合物に上記 2 個以上のエーテル結合を有する化合物とハロゲン含有化合物および／または有機金属化合物とを接触させて固体状チタン複合体を得る

(1) ～ (4) の方法で得られた成分に上記 2 個以上のエーテル結合を有する化合物をさらに反応させる方法が挙げられる。

#### 【0037】

このような方法によって、固体状チタン触媒成分 [I] を製造する際、固体状付加物、液体状態のチタン化合物および 2 個以上のエーテル結合を有する化合物の使用量については、その種類、接触条件、接触順序、接触回数などによって異なるが、マグネシウム化合物と電子供与体(a)からなる固体状付加物のマグネシウム 1 モルに対し、上記 2 個以上のエーテル結合を有する化合物の合計量は、0.01 モル～5 モル、好ましくは、0.1 モル～2.0、より好ましくは、0.1 モル～1.5 モルの量で用いられる。接触回数が 2 回の場合の、上記 2 個以上のエーテル結合を有する化合物の、より好ましい量は最初の接触時が 0.1 モル～1.0 モル、2 回目の接触時は 0.01 モル～0.5 モルである。液体状態のチタン化合物は固体状付加物のマグネシウム 1 モルに対して 0.1 モル～1000 モル、特に好ましくは 1 モル～200 モルの量で用いられる。液体状態のチタン化合物は一括して添加しても良いし、分割して添加してもよい。通常、固体状チタン触媒成分 [I] と 2 個以上のエーテル結合を有する化合物の接触毎に分割して添加する。

#### 【0038】

この際、固体状付加物は、炭化水素溶媒に懸濁された状態で用いられることが好ましく、通常、その濃度（固体状付加物／炭化水素溶媒）は、1～1000 グラム／リットル、好ましくは、100～500 グラム／リットルである。

#### 【0039】

炭化水素溶媒としては、下記予備重合時に使用される溶媒を用いることができる。その中でも、脂肪族炭化水素であるヘプタン、オクタン、デカンが好ましい。

#### 【0040】

これらの化合物を接触させる際の温度は、通常 $-70^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-25^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ である。このようにして得られる固体状チタン触媒成分前駆体は、チタン、マグネシウムおよびハロゲンと、上記2個以上のエーテル結合を有する化合物とを含有している。

## 【0041】

上記のようにして得られる固体状チタン触媒成分前駆体に上記2個以上のエーテル結合を有する化合物をさらに反応させる温度は、通常 $-70^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-25^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ である。また、上記2個以上のエーテル結合を有する化合物は、0.01モル～5モル、特に好ましくは0.1モル～1モルの量で用いられ、このようにして得られる固体状チタン触媒成分[I]は、チタン、マグネシウムおよびハロゲンと、上記2個以上のエーテル結合を有する化合物とを含有している。

## 【0042】

この固体状チタン触媒成分[I]において、ハロゲン/チタン（原子比）は、2～100、好ましくは4～90であり、前記2個以上のエーテル結合を有する化合物/チタン（モル比）は、0.01～100、好ましくは0.2～10であり、マグネシウム/チタン（原子比）は、2～100、好ましくは4～50であることが望ましい。

## 【0043】

この固体状チタン触媒の触媒粒径（ミクロン）は、5～200、好ましくは10～100、特に好ましくは、30～100であることが望ましい。

## 【0044】

本発明に係るオレフィン重合用触媒は、このようにして得られた固体状チタン触媒成分[I]と、周期律表の第I族～第III族から選択される金属を含有する有機金属化合物触媒成分[II]とを含んでいる。

第1図に、本発明に係わるオレフィン重合用触媒の調製工程の説明図を示す。

## 【0045】

（有機金属化合物触媒成分）

このような有機金属化合物触媒成分[II]としては、たとえば、有機アルミニ

ウム化

合物、第I族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物、第II族金属の有機金属化合物などを用いることができる。

【0046】

有機アルミニウム化合物としては、たとえば、 $R^a_n Al X_{3-n}$ （式中、 $R^a$ は炭素原子数1～12の炭化水素基であり、Xはハロゲンまたは水素であり、nは1～3である）で示される有機アルミニウム化合物を例示することができる。

【0047】

上記式において、 $R^a$ としては、たとえば、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であるが、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基などである。

【0048】

このような有機アルミニウム化合物としては、具体的には以下のような化合物が用いられる。

【0049】

トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；イソプレニルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムブロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド；メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、イソプロピルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソプロピルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジハライド；ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライドなど

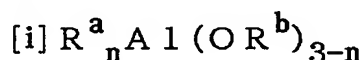
である。

【0050】

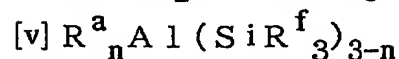
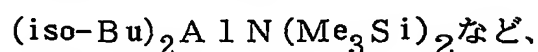
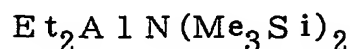
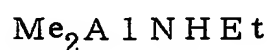
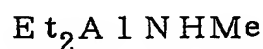
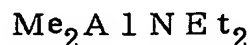
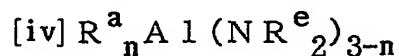
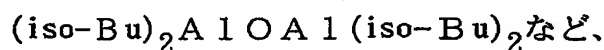
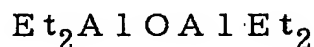
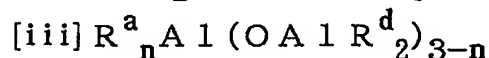
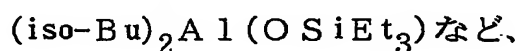
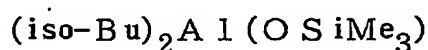
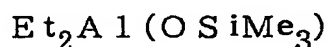
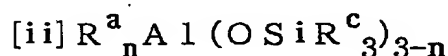
また有機アルミニウム化合物として、 $R^a_n Al Y_{3-n}$ （式中 $R^a$ は上記と同様であり、 $Y$ は $-OR^b$ 基、 $-OSiR^c_3$ 基、 $-OAlR^d_2$ 基、 $-NR^e_2$ 基、 $-SiR^f_3$ 基または $-N(R^g)AlR^h_2$ 基であり、 $n$ は1～2であり、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^d$ および $R^h$ はメチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基などであり、 $R^e$ は水素、メチル基、エチル基、イソプロピル基、フェニル基、トリメチルシリル基などであり、 $R^f$ および $R^g$ はメチル基、エチル基などである）で示される化合物を用いることもできる。

【0051】

このような有機アルミニウム化合物としては、具体的には、以下のような化合物が用いられる。



ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジイソブチルアルミニウムメトキシドなど、



$(\text{iso-Bu})_2\text{AlSiMe}_3$ など、  
 $[\text{vi}] \text{R}^{\text{a}}_n\text{Al}(\text{N}(\text{R}^{\text{g}})\text{AlR}^{\text{h}}_2)_{3-n}$   
 $\text{Et}_2\text{AlN}(\text{Me})\text{AlEt}_2$   
 $(\text{iso-Bu})_2\text{AlN}(\text{Et})\text{Al}(\text{iso-Bu})_2$ など。

【0052】

なお、上記Etはエチル基、iso-Buはイソブチル基、Meはメチル基を示す。

【0053】

上記のような有機アルミニウム化合物として、 $\text{R}^{\text{a}}_3\text{Al}$ 、 $\text{R}^{\text{a}}_n\text{Al}(\text{OR}^{\text{b}})_{3-n}$ 、  
 $\text{R}^{\text{a}}_n\text{Al}(\text{OAlR}^{\text{d}}_2)_{3-n}$ で表わされる有機アルミニウム化合物を好適な例として挙げる事ができる。

【0054】

第I族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物としては、一般式 $\text{M}^1\text{AlR}^{\text{j}}_4$ （但し、 $\text{M}^1$ はLi、Na、Kであり、 $\text{R}^{\text{j}}$ は炭素原子数1～15の炭化水素基である）で表される化合物を例示でき、具体的には、 $\text{LiAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiAl}(\text{C}_7\text{H}_{15})_4$ などを挙げる事ができる。

【0055】

第II族金属の有機金属化合物としては、一般式 $\text{R}^{\text{k}}\text{R}^{\text{l}}\text{M}^2$ （但し、 $\text{R}^{\text{k}}$ 、 $\text{R}^{\text{l}}$ は炭素原子数1～15の炭化水素基あるいはハロゲンであり、互いに同一でも異なってもよいが、いずれもハロゲンである場合は除く。 $\text{M}^2$ はMg、Zn、Cdである）で表される化合物を例示でき、具体的には、ジエチル亜鉛、ジエチルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウム、エチルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムクロリドなどを挙げる事ができる。

【0056】

これらの化合物は、2種以上混合して用いることもできる。

【0057】

また、このような有機金属化合物触媒成分【II】と共に、必要に応じて上記二個以上

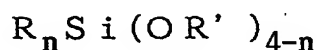
のエーテル結合を有する化合物や有機ケイ素化合物を接触させてもよい。

【0058】

## (有機ケイ素化合物)

有機ケイ素化合物は例えば下記一般式で表される様なものを例示できる。

【0059】



(式中、RおよびR'は炭化水素基であり、 $0 < n < 4$ である)

上記のような一般式で示される有機ケイ素化合物としては、具体的には、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、t-ブチルメチルジメトキシシラン、t-ブチルメチルジエトキシシラン、t-アミルメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ビスo-トリルジメトキシシラン、ビスm-トリルジメトキシシラン、ビスp-トリルジメトキシシラン、ビスp-トリルジエトキシシラン、ビスエチルフェニルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、γ-クロルプロピルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、t-ブチルトリエトキシシラン、n-ブチルトリエトキシシラン、iso-ブチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、クロルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、2-ノルボルナントリメトキシシラン、2-ノルボルナントリエトキシシラン、2-ノルボルナンメチルジメトキシシラン、ケイ酸エチル、ケイ酸ブチル、トリメチルフェノキシシラン、メチルトリアリロキシ(allyloxy)シラン、ビニルトリス(β-メトキシエトキシシラン)、ビニルトリアセトキシシラン、ジメチルテトラエトキシジシロキサン；シクロペンチルトリメトキシシラン、2-メチルシクロペンチルトリメトキシシラン、2,3-ジメチルシクロペンチルトリメトキシシラン、シクロペ

ンチルトリエトキシシラン；ジシクロペンチルジメトキシシラン、ビス（2-メチルシクロペンチル）ジメトキシシラン、ビス（2,3-ジメチルシクロペンチル）ジメトキシシラン、ジシクロペンチルジエトキシシラン；トリシクロペンチルメトキシシラン、トリシクロペンチルエトキシシラン、ジシクロペンチルメチルメトキシシラン、ジシクロペンチルエチルメトキシシラン、ヘキセニルトリメトキシシラン、ジシクロペンチルメチルエトキシシラン、シクロペンチルジメチルメトキシシラン、シクロペンチルジエチルメトキシシラン、シクロペンチルジメチルエトキシシランが用いられる。

## 【0060】

このうちエチルトリエトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、t-ブチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリプトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ビスp-トリルジメトキシシラン、p-トリルメチルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、2-ノルボルナントリエトキシシラン、2-ノルボルナンメチルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、ヘキセニルトリメトキシシラン、シクロペンチルトリエトキシシラン、トリシクロペンチルメトキシシラン、シクロペンチルジメチルメトキシシランなどが好ましく用いられる。これらの有機ケイ素化合物は、2種以上混合して用いることもできる。

## 【0061】

本発明に係るオレフィン重合方法は、本発明に係わるオレフィン重合用触媒を用いてオレフィン重合を行う。

## 【0062】

本発明に係るオレフィンの重合方法ではオレフィン重合用触媒に $\alpha$ -オレフィンを予備重合させておくこともできる。この予備重合は、オレフィン重合用触媒1g当り0.1～1000g好ましくは0.3～500g、特に好ましくは1～200gの量で $\alpha$ -オレフィンを予備重合させることにより行われる。

## 【0063】

予備重合では、本重合における系内の触媒濃度よりも高い濃度の触媒を用いることができる。

## 【 0 0 6 4 】

予備重合における固体状チタン触媒成分 [I] の濃度は、液状媒体 1 リットル 当り、  
チタン原子換算で、通常約 0. 0 0 1 ~ 2 0 0 ミリモル、好ましくは約 0. 0 1 ~ 5 0 ミリモル、特に好ましくは 0. 1 ~ 2 0 ミリモルの範囲とすることが望ましい。

## 【 0 0 6 5 】

有機金属化合物触媒成分 [II] の量は、固体状チタン触媒成分 [I] 1 g 当り 0. 1 ~ 1 0 0 0 g、好ましくは 0. 3 ~ 5 0 0 g の重合体が生成するような量であればよく、固体状チタン触媒成分 [I] 中のチタン原子 1 モル当り、通常約 0. 1 ~ 3 0 0 モル、好ましくは約 0. 5 ~ 1 0 0 モル、特に好ましくは 1 ~ 5 0 モルの量であることが望ましい。

## 【 0 0 6 6 】

予備重合では、必要に応じて上記二個以上のエーテル結合を有する化合物ないし電子供与体(c) としての有機ケイ素化合物を用いることもでき、この際これらの成分は、固体状チタン触媒成分 [I] 中のチタン原子 1 モル当り、0. 1 ~ 5 0 モル、好ましくは 0. 5 ~ 3 0 モル、さらに好ましくは 1 ~ 1 0 モルの量で用いられる。

## 【 0 0 6 7 】

予備重合は、不活性炭化水素媒体にオレフィンおよび上記の触媒成分を加え、温和な条件下に行うことができる。

## 【 0 0 6 8 】

この場合、用いられる不活性炭化水素媒体としては、具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの 脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタ



ンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、あるいはこれらの混合物などを挙げることができる。

## 【 0 0 6 9 】

これらの不活性炭化水素媒体のうちでは、特に脂肪族炭化水素を用いることが好ましい。このように、不活性炭化水素媒体を用いる場合、予備重合はバッチ式で行うことが好ましい。

## 【 0 0 7 0 】

一方、オレフィン自体を溶媒として予備重合を行うこともできるし、また実質的に溶媒のない状態で予備重合することもできる。この場合には、予備重合を連続的に行うのが好ましい。

## 【 0 0 7 1 】

予備重合で使用されるオレフィンは、後述する本重合で使用されるオレフィンと同一であっても、異なってもよく、具体的には、プロピレンであることが好ましい。

## 【 0 0 7 2 】

予備重合の際の反応温度は、通常約  $-20 \sim +100^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは約  $-20 \sim +80^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは  $0 \sim +40^{\circ}\text{C}$  の範囲であることが望ましい。

## 【 0 0 7 3 】

なお、予備重合においては、水素のような分子量調節剤を用いることもできる。

## 【 0 0 7 4 】

予備重合は、上記のように、固体状チタン触媒成分 [I] 1 g 当り約 0.1 ～ 100 g、好ましくは約 0.3 ～ 500 g、特に好ましくは 1 ～ 200 g の重合体が生成するように行うことが望ましい。予備重合量をあまり多くすると、オレフィン重合体の生産効率が低下することがある。

## 【 0 0 7 5 】

予備重合は回分式あるいは連続式で行うことができる。

## 【0076】

## オレフィンの重合方法

本重合において使用することができるオレフィンとしては、エチレン、および炭素原子数が3～20の $\alpha$ -オレフィン、たとえば、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどを挙げることができる。

## 【0077】

本発明の重合方法においては、これらのオレフィンを単独で、あるいは組み合わせて使用することができる。さらに、スチレン、アリルベンゼン等の芳香族ビニル化合物；ビニルシクロヘキサンなどの脂環族ビニル化合物；シクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレンなどの環状オレフィン；6-メチル-1,6-オクタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、6-エチル-1,6-オクタジエン、6-プロピル-1,6-オクタジエン、6-ブチル-1,6-オクタジエン、6-メチル-1,6-ノナジエン、7-メチル-1,6-ノナジエン、6-エチル-1,6-ノナジエン、7-エチル-1,6-ノナジエン、6-メチル-1,6-デカジエン、7-メチル-1,6-デカジエン、6-メチル-1,6-ウンデカジエン、イソプレン、ブタジエンなどのジエン類などの共役ジエンや非共役ジエンのような多不飽和結合を有する化合物をエチレン、 $\alpha$ -オレフィンとともに重合原料として用いることもできる。

## 【0078】

本発明では、重合は、溶解重合、懸濁重合などの液相重合法あるいは気相重合法のいずれにおいても実施できる。

## 【0079】

本重合がスラリー重合の反応形態を採る場合、反応溶媒としては、上述の不活性炭化水素を用いることもできるし、反応温度において液状のオレフィンを用いることもできる。

## 【0080】

本発明の重合方法においては、固体状チタン触媒成分〔I〕は、重合容積 1 リットル当りチタン原子に換算して、通常は約 0.0001～0.5 ミリモル、好ましくは約 0.001～0.1 ミリモルの量で用いられる。また、有機金属化合物〔II〕は、重合系中の予備重合触媒成分中のチタン原子 1 モルに対し、金属原子が、通常約 1～2000 モル、好ましくは約 5～500 モルとなるような量で用いられる。

## 【0081】

本重合時に、水素を用いれば、得られる重合体の分子量を調節することができ、メルトフローレートの大きい重合体を得られる。

## 【0082】

本発明において、オレフィンの重合温度は、通常、約 20～100℃、好ましくは約 50～90℃に、圧力は、通常、常圧～100 kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは約 2～50 kg/cm<sup>2</sup>に設定される。本発明の重合方法においては、重合を、回分式、半連続式、連続式の何れの方法においても行うことができる。さらに重合を、反応条件を変えて 2 段以上に分けて行うこともできる。

## 【0083】

このようにして得られたオレフィンの重合体は、単独重合体、ランダム共重合体およびブロック共重合体などのいずれであってもよい。

## 【0084】

上記のようなオレフィン重合用触媒を用いてオレフィンの重合、特にプロピレンの重合を行うと、沸騰ヘプタン抽出残渣で示されるアイソタクチックインデックス (I.I) が 70%以上、好ましくは 85%以上、特に好ましくは 95%以上であるプロピレン系重合体を得られる。この際上記 2 個以上のエーテル結合を有する化合物もしくは電子供与体の量を調節することによって、立体規則性を容易に制御することができる。

## 【0085】

また、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) を用いて、測定した分子量分布の指標  $M_w/M_n$  値が、従来の方法で得られた重合体のそれに比べて小さく、一般には 5 以下の重合体を得られる。

【0086】

なお、本発明では、オレフィン重合用触媒は、上記のような各成分以外にも、オレフィン重合に有用な他の成分を含むことができる。

【0087】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0088】

以下の実施例において、プロピレン重合体の嵩比重、メルトフローレートは下記のように測定した。

【0089】

- (1) 嵩比重：JIS K-6721で測定
- (2) メルトフローレート (MFR)：ASTM D1238Eに準拠 (190℃)

【実施例1】

(固体状チタン触媒成分の調製)

内容積2リットルの高速攪拌装置(特殊機化工業製)を充分窒素置換した後精製灯油700ml、市販塩化マグネシウム10g、エタノール24.2gおよび商品名エマゾール320(花王アトラス(株)製ソルビタンジステアレート)3gをいれ、系を攪拌下に昇温し、120℃にて800rpmで30分攪拌した。高速攪拌下、内径5mmのテフロン(登録商標)製チューブを用いて、予め-10℃に冷却された精製灯油1リットルを張り込んである2リットルのガラスフラスコ(攪拌機付)に移液した。精製固体を濾過により精製n-ヘキサンで充分洗浄することにより、塩化マグネシウム1モルに対してエタノールが2.8モル配位した固体状付加物を得た。

【0090】

デカン30mlで懸濁状にした上記固体状付加物をマグネシウム原子に換算して46.2ミリモルを-20℃に保持した四塩化チタン200ml中に攪拌下、全量導入した。この混合液を5時間かけて80℃に昇温し、80℃に達したとこ

ろで2-イソブチル-2-イソプロピル-1, 3-ジメトキシプロパン1.4gを添加し、40分間で120℃まで昇温した。温度を120℃に90分間攪拌しながら保持した。

## 【0091】

90分間の反応終了後、熱濾過にて固体部を採取し、この固体部を200mlの四塩化チタンにて再懸濁させた後、昇温し130℃に達したところで、2-イソブチル-2-イソプロピル-1, 3-ジメトキシプロパン0.9gを更に添加し、130℃で45分間攪拌しながら保持した。

## 【0092】

45分間の反応終了後、熱濾過にて固体部を採取し、この固体部を200mlの四塩化チタンにて再懸濁させた後、昇温し130℃に達したところで、45分間攪拌しながら保持した。

## 【0093】

反応終了後、再び熱濾過にて固体部を採取し、100℃のデカンおよびヘキサンで洗液中に遊離のチタン化合物が検出されなくなるまで充分洗浄した。

## 【0094】

以上の操作によって調整した固体状チタン触媒成分はデカンスラリーとして保存したが、この内の一部を、触媒組成を調べる目的で乾燥した。

## 【0095】

このようにして得られた固体状チタン触媒成分の組成はチタン2.7重量%, マグネシウム19重量%, 2-イソブチル-2-イソプロピル-1, 3-ジメトキシプロパン14.2重量%およびエタノール残基0.2重量%であった。

## 【0096】

## (重合)

内容積2リットルの重合器に、室温で500gのプロピレンおよび水素1NLを加えた後、トリエチルアルミニウム0.5ミリモル、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン0.1ミリモル、および固体状チタン触媒成分をチタン原子換算で0.004ミリモルを加え、速やかに重合器内を70℃まで昇温した。70℃で1時間重合した後少量のメタノールにて反応停止し、プロピレンをパージした

【 0 0 9 7 】

得られたポリマーの収量は 4 4 6 g で、見かけ嵩比重は 0 . 4 2 g / m l 、 M F R は 1 0 . 5 d g / m i n 、 I . I は、 9 7 . 3 % であり、活性は 1 1 2 kg-PP / ミリモル Ti であった。

〔実施例 2〕

(固体状チタン触媒成分の調製)

マグネシウム原子に換算して 5 4 . 1 ミリモルの該担体を使用する以外は実施例 1 と同様に触媒調整を行った。

【 0 0 9 8 】

(重合)

該触媒を用いた以外は実施例 1 と同様にプロピレンの重合を行った。

【 0 0 9 9 】

得られたポリマーの収量は 5 0 8 g で、見かけ嵩比重は 0 . 4 3 g / m l 、 M F R は 1 1 d g / m i n 、 I . I は、 9 7 . 3 % であり、活性は 1 2 7 kg-PP / ミリモル Ti であった。

〔比較例 1〕

実施例 1 で調製した固体状付加物をデカン 3 0 m l で懸濁状にし、マグネシウム原子に換算して 4 6 . 2 ミリモルを - 2 0 ° C に保持した四塩化チタン 2 0 0 m l 中に攪拌下、全量導入した。この混合液を 5 時間かけて 8 0 ° C に昇温し、 8 0 ° C に達したところで 2 - イソブチル - 2 - イソプロピル - 1 , 3 - ジメトキシプロパン 2 . 3 g を添加し、 4 0 分間で 1 2 0 ° C まで昇温した。温度を 1 2 0 ° C に 9 0 分間攪拌しながら保持した。

【 0 1 0 0 】

9 0 分間の反応終了後、熱濾過にて固体部を採取し、この固体部を 2 0 0 m l の四塩化チタンにて再懸濁させた後、昇温し 1 3 0 ° C に達したところで、 4 5 分間攪拌しながら保持した。

【 0 1 0 1 】

反応終了後、再び熱濾過にて固体部を採取し、 1 0 0 ° C のデカンおよびヘキサ

ンで洗液中に遊離のチタン化合物が検出されなくなるまで充分洗浄した。

## 【0102】

以上の操作によって調整した固体状チタン触媒成分はデカンスラリーとして保存したが、この内の一部を、触媒組成を調べる目的で乾燥した。

## 【0103】

このようにして得られた固体状チタン触媒成分の組成はチタン 2.7 重量%、マグネシウム 18 重量%、2-イソブチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン 15.6 重量%およびエタノール残基 0.7 重量%であった。

## 【0104】

(重合)

該触媒を用いた以外は実施例 1 と同様にプロピレンの重合を行った。

## 【0105】

得られたポリマーの収量は 341 g で、見かけ嵩比重は 0.4 g/ml、MFR は 11.5 dg/min、I.I は、97.2% であり、活性は 85.1 kg-PP/ミリモル Ti であった。

## 〔実施例 3〕

(予備重合触媒の調製)

200 mL の攪拌機付き四ツ口ガラス製反応器に、窒素雰囲気下、精製ヘキサン 100 mL、トリエチルアルミニウム 3 ミリモル、実施例 1 で調製した固体状チタン触媒成分をチタン原子に換算で 1.0 ミリモル添加した後、20℃ でプロピレンを 3.2 NL/h の割合で 1 時間供給した。

## 【0106】

プロピレンの供給が終了したところで反応器内を窒素置換し、上澄み液の除去および精製ヘキサンの添加からなる洗浄操作を 2 回行った後、得られた予備重合触媒成分を精製ヘキサンに再懸濁して触媒瓶に全量移液した。

(重合)

内容積 2 リットルの重合器に、室温で 500 g のプロピレンおよび水素 1 NL を加えた後、60℃ まで昇温し、トリエチルアルミニウム 0.5 ミリモル、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン 0.1 ミリモル、および予備重合触媒成分を

チタン原子換算で 0.004 ミリモルを加え、速やかに重合器内を 70℃ まで昇温した。70℃ で 1 時間重合した後少量のメタノールにて反応停止し、プロピレンをパージした。

## 【0107】

得られたポリマーの収量は 298 g で、見かけ嵩比重は 0.46 g/ml、MFR は 11 dg/min、I.I は、97.4 % であり、活性は 74.6 kg-PP/ミリモル Ti であった。

## 【0108】

以上の結果を下表にまとめた。

## 【0109】

【表 1】

表 1

	活性	I.I	MFR	見かけ嵩比重
	Kg-PP/mM-Ti	%	dl/min	g/ml
実施例 1	112	97.3	10.5	0.43
実施例 2	127	97.3	11.0	0.43
比較例 1	85.1	97.2	11.5	0.40
実施例 3	74.6	97.4	11.0	0.46

## 【0110】

## 【発明の効果】

本発明に係るオレフィン重合用固体状チタン触媒成分 [I] は、マグネシウム化合物

および電子供与体 (a) とからなる固体状付加物と、複数の原子を介して存在する 2 個以上のエーテル結合を有する化合物と液状状態のチタン化合物とを接触させて得られた成分に、更に 2 個以上のエーテル結合を有する化合物を接触させて得られる、チタン、マグネシウム、ハロゲンおよび上記複数の原子を介して存在する 2 個以上のエーテル結合を有する化合物とを含むことを特徴とする。

## 【0111】

したがって、この固体状チタン触媒成分 [I] によれば、重合時に電子供与体を用い

なくとも、触媒活性が高く、かつ得られた重合体の立体特異性が高いオレフィン



重合用触媒を得ることが可能であり、さらに重合時に上記二個以上のエーテル結合を有する化合物および他の電子供与体を用いることにより、一層触媒活性が高く、かつ立体特異性の高い重合体を得られるオレフィン重合用触媒を製造することができる。

#### 【0 1 1 2】

本発明に係るオレフィン重合用触媒は、上記固体状チタン触媒 [I] と、周期律表の

第I族～第III族から選択される金属を含む有機金属化合物触媒成分 [II] とを含んでお

り、また、本発明に係わるオレフィン重合方法は、エチレンおよび $\alpha$ -オレフィンから選択される単量体を、上記オレフィン重合用触媒を用いて重合あるいは共重合している。したがって、本発明に係るオレフィン重合用触媒およびオレフィン重合方法によれば、触媒活性が高く効率よく重合反応を行える他、立体特異性が高い重合体を得ることができる。

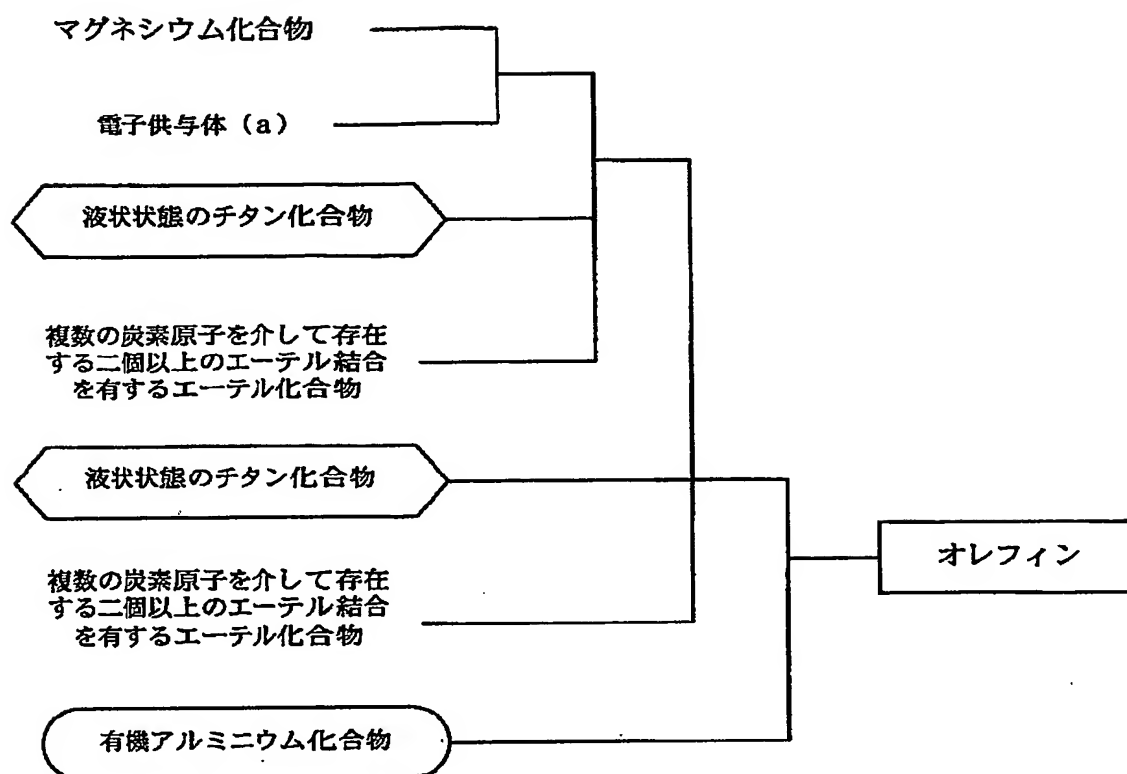
#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図 1】

本発明に係わるオレフィン重合用触媒の調製工程の説明図である。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高活性で高立体特異性のオレフィン（共）重合体を得られる、オレフィン重合用固体状チタン触媒成分と、これを用いたオレフィン重合用触媒およびオレフィンの重合方法とを提供することを目的とする。

【解決手段】 マグネシウム化合物および電子供与体(a)とからなる固体状付加物と、複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する化合物と液状状態のチタン化合物とを接触させて得られた成分に、更に2個以上のエーテル結合を有する化合物を接触させて得られる、チタン、マグネシウム、ハロゲンおよび上記複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する化合物とを含むことを特徴とするオレフィン重合用固体状チタン触媒成分、並びに該固体状チタン触媒成分と、周期律表の第I族～第III族から選択される金属を含む有機金属化合物触媒成分とを含むことを特徴とするオレフィン重合用触媒。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005887]

1. 変更年月日 1997年10月 1日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号  
氏 名 三井化学株式会社